Korean Chem. Eng. Res., Vol. 47, No. 5, October, 2009, pp. 593-598

HPLC를 이용한 석유제품 중의 식별제 Unimark 1494DB 분석

임영관† · 김동길 · 임의순 · 신성철

한국석유관리원 연구센터
363-883 충북 청원군 오창읍
(2009년 5월 24일 접수, 2009년 7월 22일 채택)

Determination of Unimark 1494DB in Petroleum using HPLC

Young-Kwan Lim†, DongKil Kim, Eui Soon Yim and Seong-Cheol Shin

Research Center, Korea Institute of Petroleum Management, Ochang-eup, Cheongwon-gun, Chungbuk 363-883, Korea
(Received 24 May 2009; accepted 22 July 2009)

요 약

정상경유에 등유 및 부생연료유를 인위적으로 혼합한 후, SPE 전처리 과정과 HPLC 분석을 통해 석유제품 내에 함유되어 있는 식별제의 정성·정량분석방법에 관해 연구하였다. SPE 전처리 과정에서 시료주입 후 15분에 분취된 시료에서 가장 높은 농도의 식별제가 분석되었다. 경유제품에 1 mg/L의 식별제를 혼입시킨 후, 전처리를 거쳐 HPLC로 분석한 결과 9.8분의 머무름시간에서 1626.92 mV·sec의 감도로 식별제가 분석되었으며, 또한 기존의 UV-Spectroscopy 법으로 분석이 힘들었던 산성조건의 석유제품에서 식별제 분석이 가능하였다.

Abstract – In this study, the qualitative and quantitative analytical method for petroleum marker(Unimark 1494DB) in common diesel involved kerosene and byproduct fuel was developed using SPE pretreatment and high performance liquid chromatography. In SPE pretreatment process, the highest concentrated marker was obtained 15 minutes after addition of petroleum sample. The petroleum marker was detected with 1626.92 mV·sec intensity at 9.8 minutes retention time in 1 mg/L content in petrodiesel after pretreatment. Also petroleum marker was selectively identified in an acidic petroleum product which was previously difficult to be analyzed by UV-Vis Spectroscopy.

Key words: Petroleum Marker, Unimark 1494DB, SPE(Solid phase extraction), HPLC, ELSD

1. 서 론

전 세계적으로 액체연료제품의 유종과 과세, 비과세제품의 구분 및 불법혼입과 제조를 막기 위해 식별제(marker)와 색소(dye)를 연료 내에 혼합하여 사용하고 있다[1,2]. 이러한 식별제는 연료의 물성을 변화시키지 않게 하기 위해 보통 낮은 농도(10~200 mg/L)로 석유제품에 희석되어 사용되어지고 있으며, 연료 자체성분에 의해 화학적 반응이 이루어지지 않는 안정한 구조를 지니고 있다. 각 국가마다 다양한 연료용 식별제가 사용되어지고 있으며, 이들 식별제는 연료의 보관 및 저장을 고려해 장기저장안정성이 우수하여야 하며, 간단한 실험실 내의 시험방법으로 분석이 가능하여야 한다[3].

석유화학산업에서 사용되어지고 있는 식별제는 크게 가시적 식별제(visible marker), 잠재적 식별제(convert marker), 그리고 화학적 식별제(chemical marker)로 나뉜다[4]. 가시적 식별제는 색소형태의 식별제로, 가격면에서는 저렴하지만 탈색에 의해 손쉽게 제거가 가능하다는 단점을 지니고 있다. 잠재적 식별제는 특정기기(분광광도계 등)를 이용해 분석이 가능한 식별제로서, 동위원소를 부착해 β, 또는 γ-ray를 스크린하는 동위원소 식별제[5], bio-technology를 이용한 식별제 등이 있으나 이들은 고가분석장비의 필요 및 방사선을 취급해야 하는 위해성과 같은 단점을 지니고 있다[6]. 화학적 식별제는 식별제와 화학반응을 통해 형성된 물질의 특정파장을 흡광도를 UV-Vis 분광광도계를 이용하여 분석하는 식별제를 말한다[7]. 일반적으로 산 · 염기 반응에 의해 식별제와 발색시 약간의 반응이 일어나며, 염기성조건에서 추출할 수 있는 식별제(base extractable petroleum marker)로는 phenyl azophenols, coumarin 등이 알려져 있고, 산성조건에서 추출할 수 있는 식별제(acid extractable petroleum marker)로는 phenylazo-aminonaphthaleine, phenylazo-phenylethanolamine과 같은 물질들이 알려져 있다[8-10].

국내에는 1998년 식별제로 Mortrace MP와 1999년 Spectrace MD 610 제품이 도입된 바가 있지만 석유제품의 고유색상(착색제) 변화와 같은 문제점이 야기되어 현재 화학적 식별제인 Unimark 1494DB가 국내 법정식별제로서 사용되어지고 있다[11]. Unimark 1494DB는 국내 4개 정유사로 판매되어 등유(1,2호) 및 부생연료유(1,2호)의 식별제로 사용되고 있으며, 석유 및 석유대체연료사업법상 10 mg/L

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: yklim92001@yahoo.co.kr

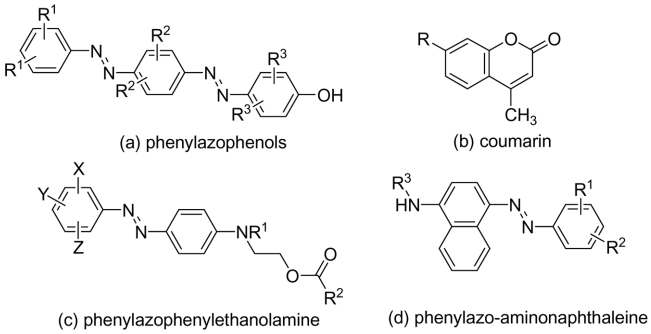

Fig. 1. Examples of chemical marker.

이상의 농도로 석유제품에 희석되도록 규정하고 있다[11]. 실제 소비자에게 유통되고 있는 등유 및 부생연료유 내의 식별제를 분석하면, 일반적으로 12~14 mg/L의 농도를 보인다.

기존에는 Unimark 1494DB의 분석방법으로 발색제인 Unimark 1494DB Developer C-5를 이용, 화학반응을 시켜 보라색(580 nm)으로 발색시킨 후, 이를 UV-Vis 분광광도계를 이용해 분석함으로 식별제의 정성·정량분석을 하였다[12]. 하지만 UV-Vis 분광광도계법은 석유제품 내에 첨가되어 있는 580 nm 영역의 착색제(dye)와 연료첨가제에 의해 간섭현상을 일으키는 단점을 지니고 있다.

또한 유사경유의 적출과정에 있어서, 발색제의 기능을 제거할 목적으로 유사경유제조업자들이 유기산을 투여하는 사례가 발견되었다[13]. 염기성 추출식별제인 Unimark 1494DB가 포함된 석유제품에 유기산이 첨가되면, 발색제가 식별제와 화학반응을 방해하므로, 발색이 되지 않으며, 이로 인해 UV-Vis 분광광도계법을 이용해 식별제 분석이 어렵다.

시료의 분석과정은 시료 채취, 시료 전처리, 분리, 정성·정량분석, 통계적 평가 및 검토로 구분될 수 있으며, 특히 시료의 전처리과정은 미량분석에서 시료중의 분석물질에 대한 정확한 분석결과를 얻기 위해 가장 많은 시간과 노력이 필요로 하는 단계 중의 하나이다[14]. 1991년 Majors의 조사보고서에 따르면 전체분석과정 중 시료처리 과정이 총 분석시간의 61% 정도가 소요된다고 알려져 있다[15]. 시료의 전처리목적은 분석물질과 함께 존재하는 방해물질을 제거함으로써 분석물의 선택성을 향상시키고 분석물질을 농축함으로써 감도를 향상시키며, 분리나 검출에 적합한 분석물질로 전환시키는 데 있다. 시료의 전처리단계에는 추출, 분리에 의한 정제 및 농축과정이 있으며, 추출방법에는 용매추출법(liquid-liquid extraction, LLE)과 고체상 추출법(solid phase extraction, SPE)으로 나뉜다[16,17]. 용매추출법은 수용액과 추출용매간 분배계수의 차이를 이용한 분리방법으로, 특별한 장치가 필요치 않으면서 극성이 광범위한 유기화합물을 포함한 시료에는 비교적 회수율이 높아 널리 이용되고 있으나, 추출시간이 길고 사용되는 용매의 양이 많다는 단점을 지니고 있다[18]. 반면에 고체상 추출법은 칼럼에 충진된 고체흡착제에 흡착된 분석성분을 소량의 유기용매로써 용리시킬 때 분리 및 농축이 가능하기 때문에 80년대 후반부터 이에 대한 연구가 수행되어져 왔다. 또한 고체상 추출법은 장치가 간단하며, 시료채취현장에서 직접 용융실리카 섬유에 분석물질을 흡착시킴으로서 추출이 가능하다는 장점이 있다[19,20].

현재 국내에서는 석유제품내의 식별제 Unimark 1494DB를 분석하기 위해 UV-Vis 분광광도계법을 이용하고 있으며, 그 밖의 연구는 진행되어지고 있지 않다. 본 연구는 석유제품속에 희석되어져 있는 식별제 Unimark 1494DB를 기존의 UV-Vis 분광광도계법의 단점을 보안하기 위해 고체상 추출법 전처리 과정과 HPLC 분석을 통해 식별제를 석유제품으로부터 분리한 후, 정량·정성분석방법을 찾아내었다. 또한 기존의 분석방법으로는 분석이 힘들었던 유기산이 포함되어 있는 유사경유 내에 함유되어 있는 식별제의 분석에 대해 조사하였다.

2. 실 험

2-1. 재료 및 시약

식별제는 United Color Manufacturing. INC의 Unimark 1494DB를 사용하였으며, 삼전화학에서 판매되고 있는 시약급 등유(95.0%)에 식별제를 녹여 검정곡선의 표준용액으로 사용하였다. 실험에 사용된 경유는 현대오일뱅크 직영주유소에서 판매되고 있는 일반경유를 사용했으며, 등유 1, 2호는 국내 4개 정유사로부터 식별제가 첨가되지 않은 제품을 제공받았다. 부생연료유 1호는 삼성토탈주식회사에서 식별제가 첨가되지 않은 제품을 공급받았으며, 실험 시 10 mg/L의 농도로 식별제를 첨가하여 사용하였다. 전처리와 HPLC 분석 시 사용된 용매는 삼전화학에서 판매하는 HPLC 급 사이클로헥산(cyclohexane, 99.7%)과 아세톤(acetone, 99.9%)를 사용하였으며, 유기산으로 사용된 아세트산(acetic acid, 99%)은 삼전화학에서 판매하는 시약급을 사용하였다.

2-2. 시료 전처리

분석물질의 전처리에 사용된 장비는 ARMEN Instrument의 Spot Liquid Chromatography로 용매의 유속, 종류를 제어할 수 있으며, 자동 분취시스템을 갖춘 장비이며, SPE 카트리지로는 Watchers Flash Cartridge Si 60(15~40 μm, 5 g)을 사용하였다.

사이클로헥산을 이용해 분당 15 mL 유속으로 10분 동안 SPE 카트리지를 평형화(equilibrium)시킨 뒤, 식별제가 포함되어 있는 석유제품을 2 mL 취하여 추출고체상인 SPE 카트리지에 주입시켜, 사이클로헥산을 분당 15 mL 유속으로 10분 동안 Drain시켰다. 다음으로 사이클로헥산/아세톤(4/1) 혼합용액을 이용해 분당 8 mL 유속

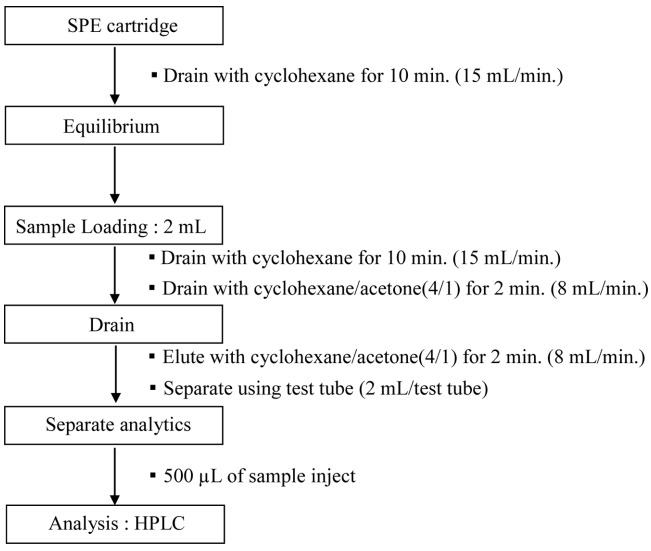

Fig. 2. Flow diagram of the sample preparation.

Table 1. Analytic conditions of HPLC for Unimark 1494DB

	Conditions
Column	Watchers Si-SNP 60 (5 μm, 250 mm×4.6 mm)
	Watchers Si-SNP 60 (5 μm, 150 mm×4.6 mm)
Solvent	Cyclohexane: Acetone = 4:1
Flow rate	0.8 mL/min.
Detector	ELSD
N_2 Flow rate	2.3 L/min.
Tube temp. (°C)	110
Injection vol. (μL)	550

으로 2분 동안 drain시킨 뒤 2분 동안 튜브에 자동으로 2 mL씩 분취하였다. Fig. 2는 시료 전처리과정을 상세히 보여주고 있다.

2-3. HPLC 분석조건

사용한 HPLC는 영린기기 Acme 9000을 사용하였으며, 컬럼은 분리능을 향상시키기 위하여 Watchers Si-SNP 60(5 μm, 250 mm×4.6 mm)와 Watchers Si-SNP 60(5 μm, 150 mm×4.6 mm)을 연결하여 사용하였다.

검출기는 Alltech ELSD 2000ES를 사용하였으며, 용매증발가스는 질소를 사용하였다. Table 1은 HPLC와 ELSD(Evaporative Light Scanning Detector)의 분석조건을 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 전처리 과정의 최적화

실제 연료의 분석에 앞서 식별제를 사이클로헥산에 10 mg/L의 농도로 희석시킨 뒤, 용매(사이클로헥산/아세톤=4/1)를 분당 2 mL 등용리(isocratic) 조건 하에서 머무름 시간(retention time)을 확인한 결과 9.8분에서 식별제가 선택적으로 분리되는 것을 확인하였다. 검출기의 선택에 있어 UV(식별제 Unimark 1494DB의 최대흡수파장인 580 nm로 파장 설정)와 ELSD의 감도를 확인한 결과, 식별제 1 mg/L 농도에 대한 감도가 ELSD가 보다 우수하여, 검출기는 ELSD를 사용하였다.

전처리없이 식별제가 10 mg/L 첨가된 등유 2호를 HPLC에 직접 주입시켜 분석했으나, 등유 내에 함유되어 있는 긴 탄화수소성분(paraffin)과 다고리방향족화합물(poly cyclic aromatic compound)에 의해 식별제와 겹침현상(overlap)을 초래하여 SPE를 이용한 전처리 과정을 시행하였다.

Fig. 2에 나타낸 방법으로 시료의 전처리과정을 거친 뒤, 각각의 시험관에 분취된 시료를 HPLC를 이용해 분석한 결과, 시료주입 후 15분에 해당되는 7번째 시험관에서 식별제의 농도가 가장 높게 분석되었다. Table 2는 SPE법의 최적화 실험의 Elution curve를 나타내었다.

Table 2. Elution curve in SPE pretreatment at 10 mg/L of Unimark 1494DB

Test Tube No.	5th	6th	7th	8th	9th	10th
Area (mV·sec)	0	425.23	4399.77	344.65	13.21	2.56

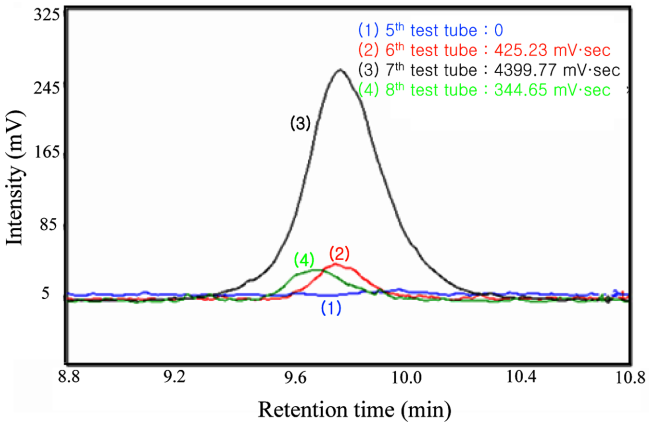

Fig. 3. Analysis for test tube of concentrated Unimark 1494DB.

이 전처리 조건 하에서 Unimark 1494DB의 회수율을 조사한 결과, 10, 5, 1 mg/L의 농도에서 각각 96.4, 96.2, 93.8%를 보였다.

Fig. 3는 식별제 Unimark 1494DB가 SPE 전처리 후 가장 농축된 부분을 찾기위해 각 시험관의 시료를 HPLC를 이용해 분석한 결과를 나타낸다.

3-2. 식별제 분석의 검량곡선 작성시험

식별제의 정량분석을 위해 시약급 등유에 1, 3, 5, 7, 9, 15 mg/L의 농도로 식별제를 첨가하여 표준용액을 만든 뒤, SPE 전처리과정과 HPLC 분석을 통해 검량곡선을 작성하였다.

Table 3은 농도별 HPLC를 이용해 정량분석을 한 결과이며, Fig. 4는 이를 이용해 검량곡선을 작성한 것을 보여주고 있다.

3-3. 정상경유에 등유 및 부생연료유 혼합 후 식별제 분석

식별제가 포함되어 있지 않은 경유에 식별제가 10 mg/L 농도로 함유된 등유 1, 2호 및 부생연료유 1호를 1:1 비율로 혼합한 뒤, SPE 전처리 과정을 거쳐 HPLC을 이용해 분석하였다.

Fig. 5는 경유에 등유 1호(보일러등유, heating oil)를 1:1 비율로 섞은 뒤, 전처리과정(Fig. 2)을 통해 얻은 7번째 분취된 시료를 HPLC를 이용해 분석한 결과를 나타내며, 9.8분에서 식별제가 선택적으로 분석되었다.

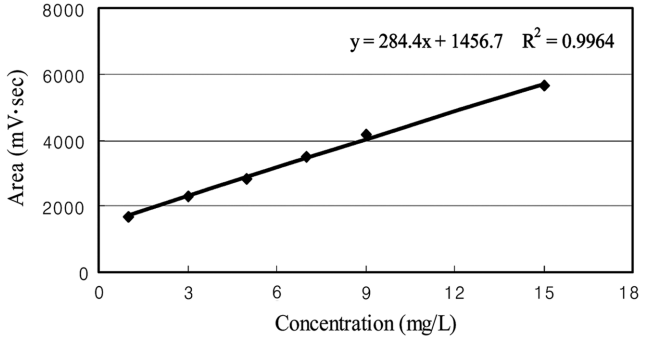

Fig. 4. Calibration curve of Unimark 1494DB.

Table 3. Calibration of Unimark 1494DB

Conc. (mg/L)	1	3	5	7	9	15
Area (mV·sec)	1674.22	2316.63	2838.00	3504.63	4150.59	5632.14

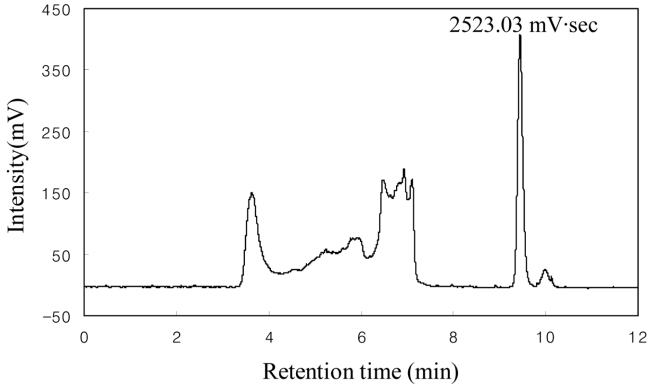

Fig. 5. Chromatogram of diesel involving 50% of kerosene (grade 1).

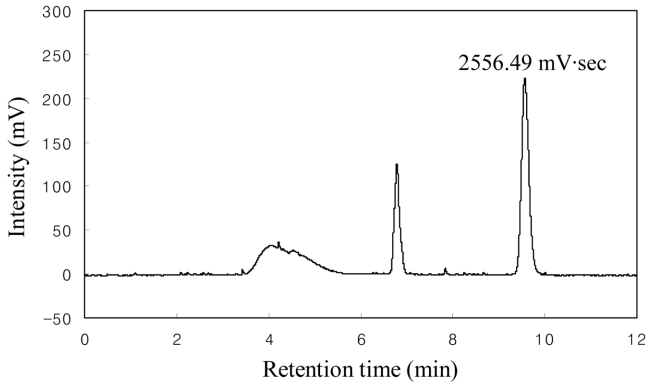

Fig. 6. Analysis of Unimark 1494DB in diesel involving 50% of kerosene (grade 2).

Fig. 6은 경유에 등유 2호(실내등유, kerosene)를 인위적으로 1:1 비율로 혼합한 뒤, SPE 전처리과정 후, HPLC 분석결과를 보여준다. 정유사마다 첨가된 식별제는 동일하나, 사용하는 연료첨가제 및 연료조성차(파라핀과 방향족화합물의 비율)가 있으므로, 스펙트럼의 패턴이 다른 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 7은 경유와 부생연료유 1호를 1:1 비율로 혼합시킨 후, 분석된 결과이며 식별제의 면적비는 2642.12 mV·sec를 나타내었다. 경유에 등유1, 2호와 부생연료유 1호를 1:1 비율로 혼합시키는 것은 실제적으로 5 mg/L의 농도로 석유제품에 식별제가 혼합되어 있는 것을 의미하며, 식별제가 함유된 유종에 상관없이 일정한 면적비를 보임으로 정량적 분석이 가능하였다.

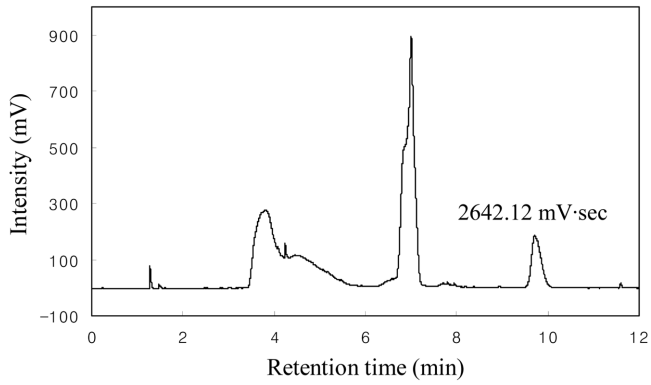

Fig. 7. Chromatograms of diesel involving 50% of byproduct fuel (grade 1).

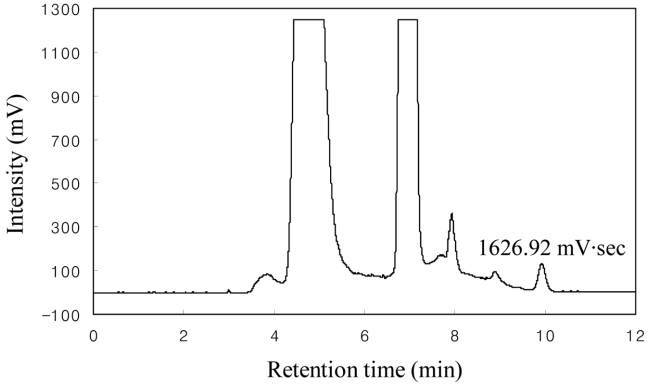

Fig. 8. Analysis of minimum contents (1 mg/L) of Unimark 1494DB in diesel.

Fig. 8은 정상경유에 1 mg/L의 낮은 농도로 식별제를 첨가한 뒤, SPE 전처리 과정 후, HPLC를 이용해 분석한 결과를 보여주며, 최소 1 mg/L의 농도에서도 분석이 가능하다는 것을 보여주고 있다. 식별제 농도 1 mg/L은 정상경유에 10% 이하의 등유 또는 부생연료유가 혼입되었을 때 해당되는 농도이다. 국내 4개 정유사 별 경유에 식별제를 1 mg/L 농도로 희석시켜 분석한 결과, SPE 전처리를 하더라도, 3~8분의 머무름시간에 파라핀과 다고리방향족화합물이 분석됨으로 다량의 연료성분이 SPE 내에 잔류되는 것을 확인할 수 있었다.

3-4. 유기산이 포함된 석유제품내의 식별제 분석

식별제의 농도가 10 mg/L인 등유를 두 바이알에 취한 뒤, 한쪽 바이알에만 유기산인 아세트산(acetic acid)을 5,000 mg/L 가한 후, 발색정도를 비교하였다. Fig. 9에서 (A)는 정상등유, (B)는 산이 첨가된 등유이며, 20 mL의 등유시료에 발색제인 Unimark 1494DB Developer C-5를 각각 5 mL씩 가했을 때, 정상등유는 보라색으로 발색되는 반면, 산이 첨가된 등유는 발색이 되지 않는 것을 보여준다.

아세트산뿐만 아니라, 포름산(formic acid), 프로피오닉산(propionic acid)과 같은 유기산뿐만 아니라 황산 및 질산을 가해도 유사한 결과를 얻었으며, 과량의 산(30,000 mg/L 이상)을 가할 시, 염 생성에 의한 흰색 침전물을 확인할 수 있었다. Fig. 10은 일반적인 식별제와 발색제간의 반응메커니즘과 산성조건에서의 예상 메커니즘을 보여주고 있다.

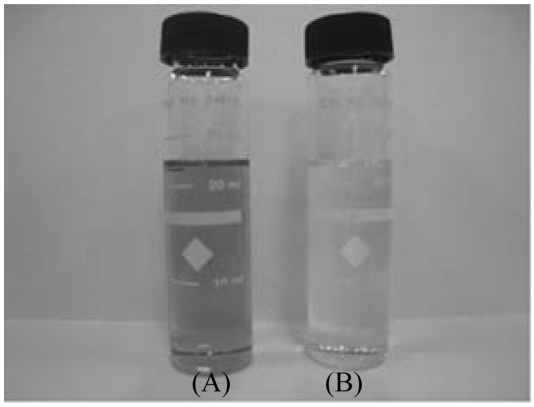

Fig. 9. Difference of color for common kerosene (A) and acidic kerosene (B) after added the Unimark 1494DB Developer C-5.

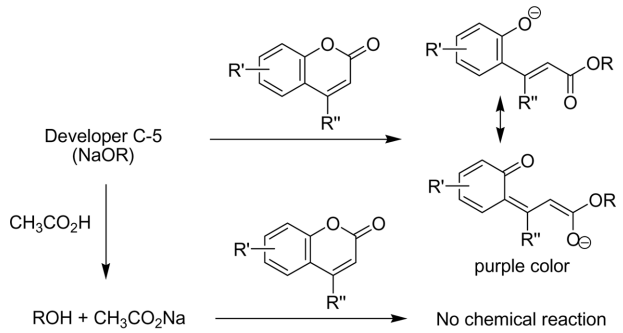

Fig. 10. Proposed mechanism of marker in normal and acidic condition.

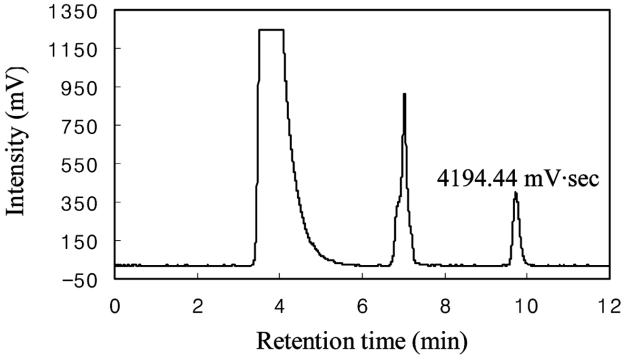

Fig. 11. Determination of Unimark 1494DB in kerosene involved acetic acid.

Fig. 9와 같이 산이 첨가된 석유제품은 발색제에 발색이 되지 않기 때문에 기존의 UV-Vis 분광광도계법을 이용해 식별제를 분석하는데 있어 신뢰할 수 있는 결과값을 얻는데 한계가 있었다. Fig. 11은 산이 첨가된 등유를 SPE 전처리과정 후, HPLC를 이용해 분석한 결과를 보여주고 있다.

식별제 Unimark 1494DB가 9.8분에서 선택적으로 분석됨으로 기존 산이 첨가된 유사석유제품 중의 식별제 분석의 어려움을 해결할 수 있었으며, 식별제의 면적비도 산이 포함되어 있지 않은 제품의 분석값과 유사함으로 정성, 정량분석이 가능하였다. 아세트산 5,000 mg/L가 포함되어 있는 석유제품 내에서 Unimark 1494DB의 회수율을 조사한 결과, 10, 5, 1 mg/L의 농도에서 각각 95.2, 95.7, 93.2%를 보임으로 산이 포함되어 있지 않을 경우와 큰 차이가 없음을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구는 경유에 불법으로 혼입된 등유와 부생연료유의 효과적인 판별을 위하여 HPLC를 이용해 식별제 Unimark 1494DB를 정성·정량분석하였다.

전처리 없이 석유제품을 직접 HPLC에 주입하였을 경우, 식별제와 석유성분간의 겹침현상으로 식별제의 분석이 불가능하여 최적의 SPE 전처리 조건과 HPLC 분석조건을 찾아내었다. 실제 정상경유에 식별제 10 mg/L가 포함된 등유 1, 2호와 부생연료유 1호를 1:1 비율로 혼합한 뒤, SPE 전처리과정과 HPLC 분석을 통해 식별제를 9.8분의 머무름시간에서 분석하였으며, 1 mg/L의 낮은 농도로 혼입되었을 경우도 식별제의 분석이 가능하였다. 또한 유사석유제조업자들이 발색제의 기능을 상실시킬 목적으로 산을 첨가할 경우, 기존의 UV-Vis 분광광도계법으로 식별제 분석이 어려웠지만, 본 연구에서는 유기산이 첨가된 등유를 SPE 전처리과정과 HPLC 분석을 통해 식별제를 분석할 수 있었다. 본 연구는 건전한 석유제품의 유통, 탈세방지, 연료에 의한 자동차 안전성 유지 등을 위해 정상경유에 등유(1, 2호)와 부생연료유(1, 2호)의 불법혼입 여부를 판단할 수 있는 중요한 분석방법으로 사용 가능하리라 판단된다.

참고문헌

1. Lee, J. Y. and Kim, C. J., "Absorbance Elevation of Orimax Blue 2N, Orimax Green 151, Quinizarin, Topasol(P-250) and Lubricant(P-8) on the Spectrophotometric Analysis of Unimark 1494DB," *Yakhak Hoeji*, **50**(5), 313-321(2006).
2. Timkovich, R., "Analysis Regulatory Dye in Diesel Petroleum," *Dye and Pigments*, **46**, 69-79(2000).
3. Hallisy, M. J., "Base Extractable Petroleum Marker," United state patent, patent number 5,252,106.
4. Orelup, R. B., "Colored Petroleum Marker," United state patent, patent number 4,735,631.
5. Fingas, Z., Wang, M. and Page, D. S., "Oil Spill Identification," *J. Chromatogr. A*, **843**, 369-411(1999).
6. Strachan, M. G., Alexander, R. and Kagi, R. I., "A Comparison of Selected Biological Marker Compounds in Some Natural and Synthetic Liquid Fuels," *Fuel*, **68**(5), 641-647(1989).
7. Soler, M., Grimalt, J. O., Albaiges, J., Mendez, J. and Marino, M., "Distribution of Aliphatic, Aromatic and Chlorinated Hydrocarbons in Mussels from the Spanish Atlantic Coast(Galicia). An Assessment of Pollution Parameters," *Chemosphere*, **19**(10), 1489-1498(1989).
8. Friswell, M. R., Zimin Sr, A. and Caputo, P. A., "Silent Fluorescent Petroleum Marker," United State Patent, Patent number 5,980,593.
9. Friswell, M. R., Hallisy, M. J. and Hinton, M. P., "Acid Extractable Petroleum Fuel Marker," United State Patent, Patent number 5,490,872.
10. Zimin, A. Sr., Stabilized Aqueous Diazo Solution, United State Patent, Patent number 6,080,213.
11. Business act for quality standard, inspection method and inspection fee of petroleum product, Ministry of Commerce, Industry and Energy, 2006-42.
12. KIPEQ internal test method, KIPEQ-STM-9.
13. Kim, S. W., Kim, J. H., Lee, M. H., Kim, K. H., Kim, J. G. and Shin, S. C., "A Study on the Characteristics of PM Particles with Properties of Illegal Diesel," Proceedings of autumn conference, *Korean Soc. Auto. Eng.,* **1**, 296-302(2007).
14. In, C.-Y., Kim, T.-J. and Myung, S.-W., "Analysis of Caffeine in Aqueous Sample by Hollow Fiber-liquid Microextraction(HF-LPME)," *Anal. Sci & Tech.*, **21**(2), 84-91(2008).
15. Majors, R. E., "An Overview of Sample Preparation," *LC-GC Int.* **9**(1), 16-20(1991).
16. Wang, D., Hong, S. P. and Row, K. H., "Solid Extraction of Caffeine and Theophylline from Green Tea by Molecular Imprinted Polymers," *Korean J. Chem. Eng.*, **21**(4), 853-857(2004).
17. Cheong, J. C., Kim, J. Y., In, M. K. and Cheong, W. J., "Simultaneous Determination of Amphetamine-like Drugs in Human Urine by SPE and GC/MS," *Anal. Sci. & Tech.*, **21**(1), 41-47(2008).
18. Oh, B.-Y., Bae, J.-H., Kang, J.-G. and Kim, Y.-D., "Studies on

Pretreament for Analysis of Pesticides by Using HPLC and GC," *J. Korean Chem. Soc.*, **43**(6), 663-669(1999).
19. Hong, I.-S., Choi, Y.-H., Kwon, T.-B. and Lee, J.-H., "Simultaneous Detection for Synthetic Antimicrobials in Muscle by High Performance Liquid Chromatography-mass Selective Detection (HPLC-MSD)," *Korean J. Vet. Serv.*, **29**(3), 317-330(2006).
20. Yoon, S., Bhatt, S. D., Lee, H. Y., Jeong, S. Y., Baeg, J.-O. and Lee, C. W., "Separation and Characterization of Bituman from Athabasca Oil Sand," *Korean J. Chem. Eng.*, **26**(1), 64-71(2009).